

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 46 836 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 46 836.9  
㉒ Anmeldetag: 27. 12. 94  
㉔ Offenlegungstag: 29. 6. 95

⑤⑦ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 213/79**  
C 07 D 213/80  
C 07 D 307/68  
C 07 D 333/38  
C 09 K 19/34  
// C 07 D 521/00,  
239/24,405/12,405/14

DE 44 46 836 A 1

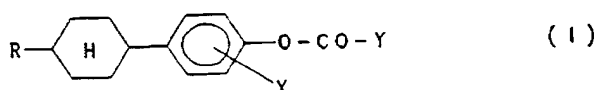
③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
27.12.93 JP 333181/93

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

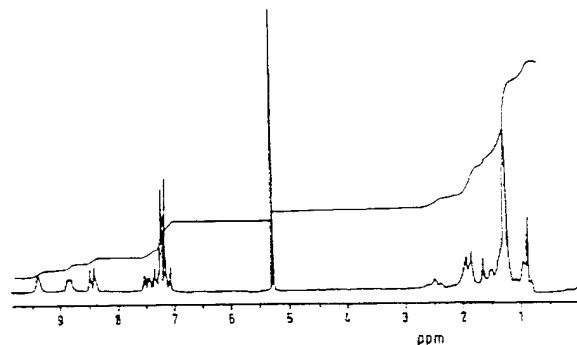
⑦② Erfinder:  
Fuiwara, Hidenori, Kubo Kakegawa, JP; Nagao,  
Kazuya, Kawagoe, Saitama, JP

⑤④ Heterocyclische Verbindungen zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen

⑤⑦ Neue Verbindungen, die die Schaltgeschwindigkeit einer Flüssigkristallmischung steigern, wenn sie zu dieser zugegeben werden, werden durch die allgemeine Formel (I) dargestellt:



in welcher R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, X ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder ein Halogenatom ist, und X für einen unsubstituierten aromatischen heterozyklischen Ring steht.



DE 44 46 836 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 95 508 026/757

8/34

## Beschreibung

Flüssigkristalle haben insbesondere im letzten Jahrzehnt Eingang in verschiedene technische Gebiete gefunden, in denen elektrooptische und Anzeigevorrichtungseigenschaften gefragt sind (z. B. in Uhren-, Taschenrechner- und Schreibmaschinenanzeigen). Diese Anzeigevorrichtungen beruhen auf den dielektrischen Ausrichtungseffekten in den nematischen, cholesterischen und/oder smektischen Phasen der flüssigkristallinen Verbindungen, wobei — verursacht durch die dielektrische Anisotropie — die molekularen Längsachsen der Verbindungen eine bevorzugte Ausrichtung in einem angelegten elektrischen Feld einnehmen. Die üblichen Schaltzeiten bei diesen Anzeigevorrichtungen sind für viele andere potentielle Anwendungsgebiete von Flüssigkristallen zu lang. Dieser Nachteil macht sich insbesondere dann bemerkbar, wenn eine große Anzahl von Bildpunkten angesteuert werden muß. Die Herstellungskosten von Geräten, die relativ große Bildschirmflächen enthalten, sind dann im allgemeinen zu hoch.

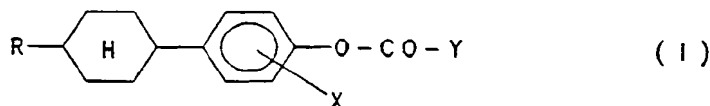
Neben den nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen haben seit einigen Jahren in zunehmendem Maße auch optisch aktive smektische Flüssigkristall-Phasen an Bedeutung gewonnen.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß die Verwendung ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme in sehr dünnen Zellen zu elektrooptischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (vgl. z. B. Lagerwall et al. "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays", SID Symposium, October Meeting 1985, San Diego, Ca., USA). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkel-unabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für die obengenannten Anwendungsgebiete, z. B. über eine Matrixansteuerung, gut geeignet. Auch auf dem Gebiet der räumlichen Lichtmodulatoren (vgl. z. B. U. Efron in "Spatial Light Modulators and Applications", SPIE Bd. 1150, S. 46 ff) sind ferroelektrische Flüssigkristalle wegen ihres hohen Kontrasts und ihrer hohen Geschwindigkeit besonders geeignet. Die Geschwindigkeit ferroelektrischer Flüssigkristallmischungen reicht im allgemeinen aber nicht aus, um z. B. hochauflösende, schnelle Anzeigeelemente zu betreiben. Daher ist es wünschenswert, Komponenten aufzufinden, die die Schaltgeschwindigkeit flüssigkristalliner Mischungen steigern. Gegenstand der Erfindung sind deshalb Komponenten, die die Schaltzeit von Flüssigkristallmischungen herabsetzen.

Flüssigkristall-Moleküle mit nur einer Seitenkette sind in EP-A 0 541 081 beschrieben. Diese Verbindungen eignen sich zur Steigerung der Schaltgeschwindigkeit von Flüssigkristallmischungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bestimmte Verbindungen mit nur einer Seitenkette, die in der obengenannten Europäischen Patentanmeldung nicht explizit offenbart sind, nicht nur die Schaltgeschwindigkeit von Flüssigkristallmischungen erheblich steigern, sondern gleichzeitig auch den Schmelzpunkt dieser Mischungen herabsetzen. Dies gilt sogar dann, wenn die betreffende Mischung bereits Verbindungen mit nur einer Seitenkette gemäß EP-A 0 541 081 enthält.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



in welcher R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, X ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder ein Halogenatom ist und Y für einen unsubstituierten aromatischen heterozyklischen Ring steht.

Diese Verbindungen sind Flüssigkristallverbindungen vom Typ des PCH (Phenylcyclohexan) mit nur einer Seitenkette und dadurch gekennzeichnet, daß keine Alkyl- oder Alkoxykette mit der Y-Seite verbunden ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, X ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, F oder Cl und Y Pyridin, Furan oder Thiophen ist.

Besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel (I), in welchen R eine n-Pentyl-Gruppe, X ein Wasserstoffatom und Y Pyridin ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach literaturbekannten Methoden erfolgen (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart; K. Dimitrowa, J. Hauschild, H. Zäschke und H. Schubert, Journal für praktische Chemie Bd. 322 (1980), Seite 933; H. Zäschke und H. Schubert, Journal für praktische Chemie Bd. 315 (1973) Seite 315).

Ferner betrifft die Erfindung eine Flüssigkristallmischung, die mindestens eine, insbesondere eine bis fünf der durch die obengenannte allgemeine Formel (I) dargestellten Verbindungen enthält, sowie Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen, die solche Flüssigkristallmischungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich als Bestandteil von Flüssigkristallmischungen, insbesondere ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen. Die Flüssigkristallmischung kann 0,01 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% der erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen, cholesterischen und/oder smektischen Phasen; dazu gehören beispielsweise Schiffsbasen, Biphenyle, Terphenylene, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle oder N-, S- und/oder O-haltige Heterocyclen, z. B. Pyrimidine, Zimtsäureester, Cholesterinester oder verschiedene überbrückte, terminal-polar mehrkernige Ester von p-Alkylbenzoesäuren.

Es zeigte sich überraschenderweise, daß durch Zugabe einer Verbindung der Formel (I) die Schaltgeschwin-

digkeit von Flüssigkristallmischungen, und sogar von Mischungen, die bereits die in EP-A 0 541 081 offengelegten Verbindungen enthalten, erheblich gesteigert und gleichzeitig der Schmelzpunkt solcher Mischungen herabgesetzt werden kann.

Die Mischungen wiederum können Anwendungen finden in Anzeigevorrichtungen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung, Signalverarbeitung oder in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik.

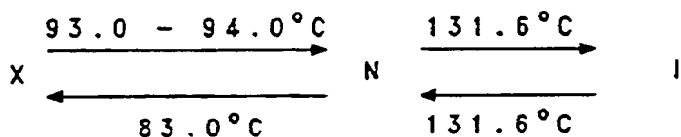
Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Für die ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen wurde die elektrische Schaltzeit  $\tau$  (us) bei einer Temperatur von 25°C gemessen. Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden beim Aufheizen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops anhand der Texturänderungen bestimmt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde mit einem DSC-Gerät durchgeführt. Die Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen zwischen den Phasen Nematisch (N bzw. N\*), Smectisch-C ( $S_C$  bzw.  $S_C^*$ ), Smektisch-A ( $S_A$ ), und Kristallin (X) erfolgte in °C, und die Werte stehen zwischen den Phasenbezeichnungen in der Phasenfolge.

#### Beispiel 1

##### Synthese von Pyridin-3-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester

5,0 g (20,29 mMol) 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)phenol, 2,75 g (22,32 mMol) Pyridin-3-carbonsäure und 0,25 g (2,03 mMol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurden in 70 ml Toluol gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurden 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach 30-minütigem Rühren bei 0°C wurde das Gemisch 7 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wurde abfiltriert, die organische Schicht wurde mit einer 5%igen Essigsäurelösung und anschließend mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel abdestilliert und man erhielt 7,2 g Rohprodukt. Das Produkt wurde mittels Kieselgel-Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt und ergab 4,7 g Pyridin-3-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester. Ausbeute 66,6%. Schmelzpunkt 93,0 bis 94,0°C. Die resultierende Verbindung wies folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:

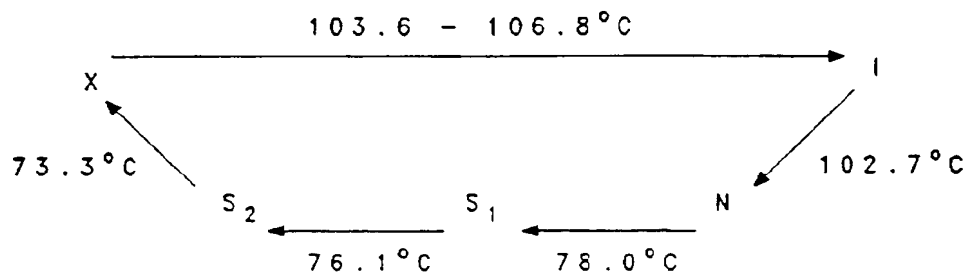


Die Ergebnisse der Messung der NMR- bzw. IR-Spektren sind in Fig. 1 bzw. Fig. 2 aufgeführt.

#### Beispiel 2

##### Synthese von Pyridin-4-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester

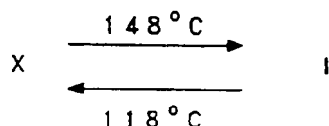
5,0 g (20,29 mMol) 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)phenol, 2,75 g (22,32 mMol) Pyridin-4-carbonsäure und 0,25 g (2,03 mMol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurden in 70 ml Toluol gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurden 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach 30-minütigem Rühren bei 0°C wurde das Gemisch 7 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wurde abfiltriert, die organische Schicht wurde mit einer 5%igen Essigsäurelösung und anschließend mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel abdestilliert und man erhielt 7,0 g Rohprodukt. Das Produkt wurde mittels Kieselgel-Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt und ergab 3,1 g Pyridin-4-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester. Ausbeute 43,5%. Schmelzpunkt 103,6 bis 106,8°C. Die resultierende Verbindung wies folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:



## Beispiel 3

## Synthese von Pyridin-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester

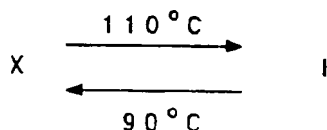
5,0 g (20,29 mMol) 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)phenol, 2,75 g (22,32 mMol) Pyridin-2-carbonsäure und 0,25 g (2,03 mMol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurden in 70 ml Toluol gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurden 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach 30-minütigem Rühren bei 0°C wurde das Gemisch 7 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wurde abfiltriert, die organische Schicht wurde mit einer 5%igen Essigsäurelösung und anschließend mit einer gesättigten wäßrigen Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel abdestilliert und man erhielt 7,1 g Rohprodukt. Das Produkt wurde mittels Kieselgel-Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt und ergab 3,6 g Pyridin-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester. Ausbeute 51%. Schmelzpunkt 148°C. Die resultierende Verbindung wies folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:



## Beispiel 4

## Synthese von Thiophen-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester

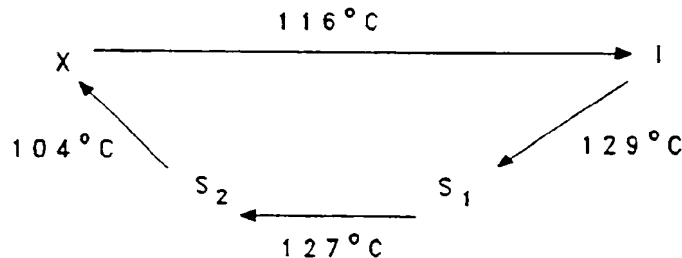
5,0 g (20,29 mMol) 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)phenol, 2,75 g (22,32 mMol) Thiophen-2-carbonsäure und 0,25 g (2,03 mMol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurden in 70 ml Toluol gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurden 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach 30-minütigem Rühren bei 0°C wurde das Gemisch 7 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wurde abfiltriert, die organische Schicht wurde mit einer 5%igen Essigsäurelösung und anschließend mit einer gesättigten wäßrigen Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel abdestilliert und man erhielt 7,1 g Rohprodukt. Das Produkt wurde mittels Kieselgel-Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt und ergab 3,0 g Thiophen-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester. Ausbeute 66,6%. Schmelzpunkt 110°C. Die resultierende Verbindung wies folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:



## Beispiel 5

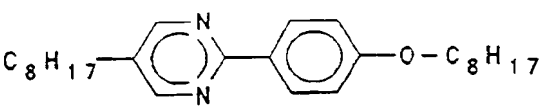
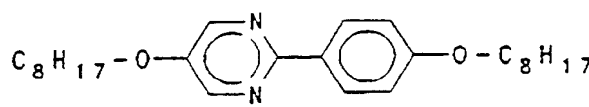
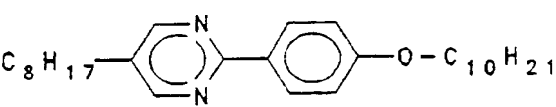
## Synthese von Furan-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester

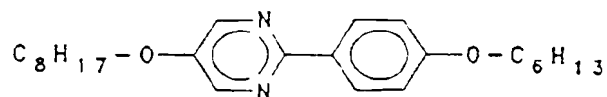
5,0 g (20,29 mMol) 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)phenol wurden in 60 ml Toluol gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurden 2,91 g Furoylchlorid zugetropft. Das Gemisch wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in 100 ml Eiswasser gegossen, die ausgefallenen Kristalle wurden filtriert und mittels Kieselgel-Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Man erhielt 3,0 g Furan-2-carbonsäure-4-(4-n-pentylcyclohexyl)phenylester. Ausbeute 3,4%. Schmelzpunkt 116°C. Die resultierende Verbindung wies folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:



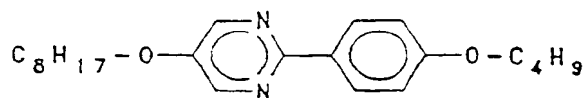
## Beispiel 6

Die Flüssigkristallmischung (A), die keine erfindungsgemäßen Verbindungen enthält, ist wie folgt zusammengesetzt (%):

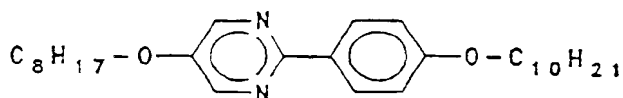
	12	5
	4	10
	10	15
		20
		25
		30
		35
		40
		45
		50
		55
		60
		65



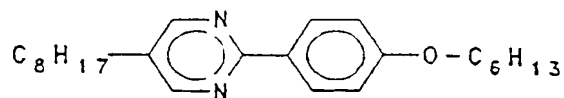
8



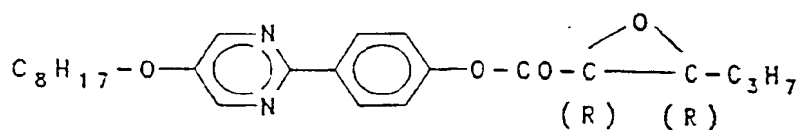
8



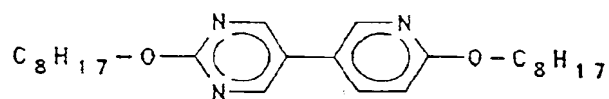
8



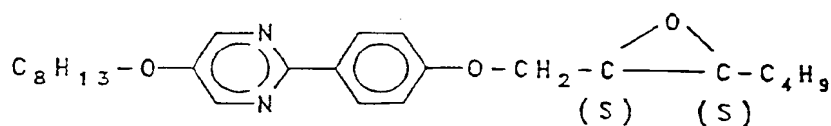
13



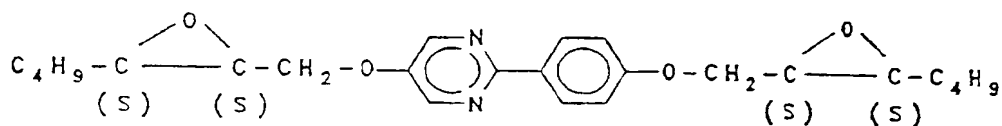
6



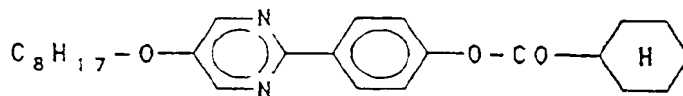
5



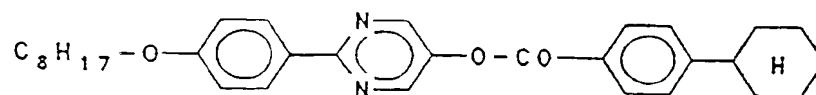
Trans  
6



Trans 7



8



5

Eine Flüssigkristallmischung (C), die 95% der Flüssigkristallmischung (A) und 5% der Flüssigkristallverbindung (B) gemäß Beispiel 1 enthält, und eine Flüssigkristallmischung (E), die 98% der Flüssigkristallmischung (A) und 2% der Flüssigkristallverbindung (D) gemäß Beispiel 2 enthält, wurden hergestellt. Diese Flüssigkristallmischungen wiesen folgende Phasenumwandlungstemperaturen auf:

Tabelle 1

Phasenumwandlungstemperatur

	X	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I
Composition (A)	-7	66	80	85	
Composition (C)	-10	46	76	83	
Composition (E)	-9	53	78	83	

Wie in Tabelle 1 gezeigt wird, werden die Schmelzpunkte wie vorstehend angegeben durch Zugabe der erfindungsgemäßen Flüssigkristall-Verbindungen (B) oder (D) gesenkt.

## Beispiel 7

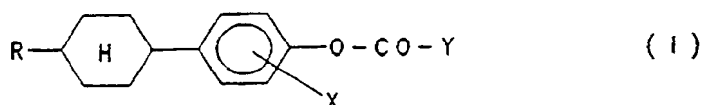
Jede der Flüssigkristallmischungen (A), (C) und (E) gemäß Beispiel 6 wurde in eine 1,6 µm dicke Zelle gefüllt, und die Schaltzeit bei einer angelegten Feldstärke von 15 V/µm wurde gemessen. Die Schaltzeit der Flüssigkristallmischung (A) betrug 30 µsec, während die Schaltzeiten der Flüssigkristallmischungen (C) bzw. (E) bei 18 µsec bzw. 26 µsec lagen. Die Ergebnisse zeigten, daß die Reaktion auf einen bipolaren Impuls durch Zugabe der erfindungsgemäßen Flüssigkristallverbindungen (B) oder (D) beschleunigt wurde.

Fig. 1 zeigt die NMR-Daten der neuen erfindungsgemäßen Verbindung Pyridin-3-carbonsäure-4-(4-n-pentyl-cyclohexyl)phenylester.

Fig. 2 zeigt die NMR-Daten der neuen erfindungsgemäßen Verbindung Pyridin-3-carbonsäure-4-(4-n-pentyl-cyclohexyl)phenylester.

## Patentansprüche

## 1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



dadurch gekennzeichnet, daß R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, X ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder ein Halogenatom ist, und Y für eine unsubstituierte aromatische heterozyklische Gruppe steht.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R ist eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

X ist ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, F oder Cl und

Y ist ein Pyridin-, Furan- oder Thiophenrest.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole in der Formel (I) die folgenden Bedeutungen haben:

R ist eine Pentylgruppe;

X ist Wasserstoff und

Y ist Pyridin.

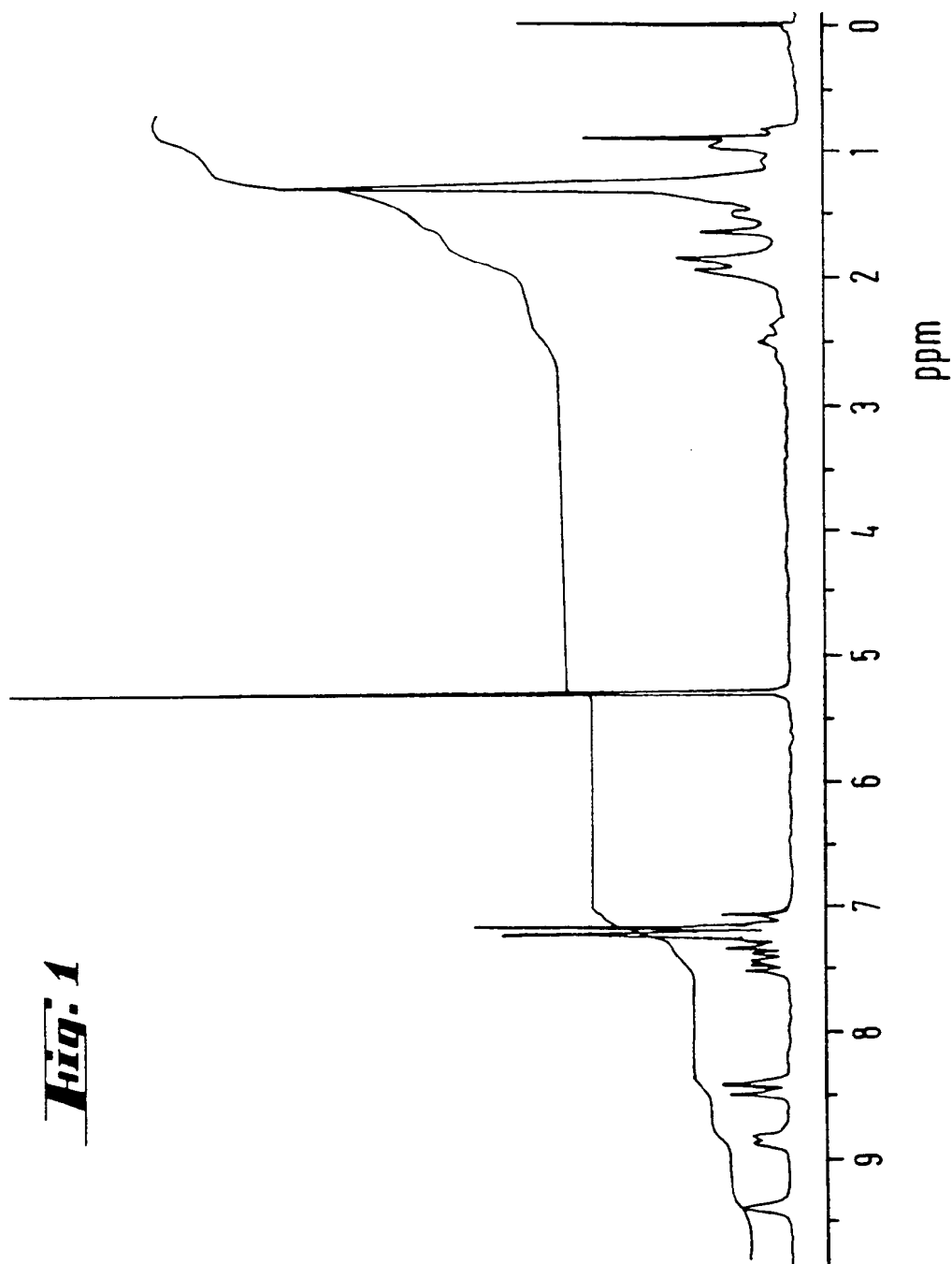
4. Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

5. Flüssigkristallanzeigevorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4 enthält.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

ANSI Z39.48-1968 (Z39.48-1968)





**Fig. 1**

**Fig. 2**

